

**Präparative Darstellung
der Quecksilberbarbiturate aus Barbituraten
und Quecksilber-I-nitrat**

von

Herbert Krapp

aus

Nürnberg

1968



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548411_0091

Aus dem Institut für gerichtliche Medizin und Kriminalistik
der Universität Erlangen-Nürnberg
Direktor: Prof. Dr. Dr. E. Weinig

Präparative Darstellung der Quecksilberbarbiturate aus Barbituraten und Quecksilber-I-nitrat

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung der Doktorwürde
der Hohen Medizinischen Fakultät
der Friedrich-Alexander-Universität
Erlangen-Nürnberg

vorgelegt
von
Herbert Krapp
aus
Nürnberg

Erlangen 1968

Gedruckt mit Erlaubnis der Medizinischen
Fakultät der Universität Erlangen-Nürnberg



Dekan: Prof. Dr.A. Kröncke
Referent: Prof. Dr.Dr.E.Weinig

Tag der mündlichen Prüfung: 19. November 1968

Inhaltsverzeichnis

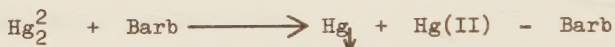
A. Einleitung und Problemstellung	Seite	6
B. Untersuchungen über Quecksilberbarbituratverbindungen		7
C. Eigene Untersuchungen		13
I. N-methylierte Barbiturate		13
1) Umsetzung von Evipan		13
a) mit Quecksilber-II-nitrat		14
b) mit Quecksilber-II-bicarbonat		14
c) mit Quecksilber-I-nitrat		14
2) Umsetzung von Prominal		17
a) mit Quecksilber-II-nitrat		17
b) mit Quecksilber-II-bicarbonat		18
c) mit Quecksilber-I-nitrat		18
3) Umsetzung von N-Methyl-Veronal		21
a) mit Quecksilber-II-nitrat		21
b) mit Quecksilber-II-bicarbonat		21
c) mit Quecksilber-I-nitrat		22
II. Nicht N-methylierte Barbiturate		24
1) Umsetzung von Phanodorm		25
a) mit Quecksilber-II-nitrat		25
b) mit Quecksilber-II-bicarbonat		26
c) mit Quecksilber-I-nitrat		26

2) Umsetzung von Barbital-Natrium	Seite	29
a) mit Quecksilber -II-nitrat		29
b) mit Quecksilber-II-bicarbonat		30
c) mit Quecksilber-I-nitrat		30
3) Umsetzung von Pernocton		33
a) mit Quecksilber-II-nitrat		33
b) mit Quecksilber-II-bicarbonat		34
c) mit Quecksilber-I-nitrat		34
4) Umsetzung von Pentothal		37
a) mit Quecksilber-II-nitrat		37
b) mit Quecksilber-II-bicarbonat		38
c) mit Quecksilber-I-nitrat		38
5) Umsetzung von Pentobarbital		41
a) mit Quecksilber-II-nitrat		41
b) mit Quecksilber-I-bicarbonat		42
c) mit Quecksilber-I-nitrat		42

D. Zusammenstellung der Versuchsergebnisse	Seite	45
I) N-methylierte Barbiturate		45
II) Nicht N-methylierte Barbiturate		47
E. Diskussion und Zusammenfassung		51
F. Literatur		52

A) Einleitung und Problemstellung

Seit 1956 wird zur Sichtbarmachung der Barbiturate auf dem Papier- und Dünnschichtchromatogramm Quecksilber-I-nitratlösung als Sprühreagenz verwendet (Deininger). Weinig und Machbert konnten feststellen, daß die Entstehung der schwarzen Flecken auf folgender Reaktionsgleichung beruht:



Quecksilber-I-nitrat reagiert mit Barbituraten unter Disproportionierung, wobei feinverteiltes Quecksilber und Quecksilber-II-barbiturate gebildet werden.

Die Aufgabe vorliegender Arbeit bestand darin, die Quecksilberbarbituratverbindungen nach verschiedenen in der Literatur angegebenen Verfahren herzustellen und diese mit den aus Quecksilber-I-nitrat gebildeten zu vergleichen. Dies war deshalb notwendig, weil Poethke und Fürst bei nicht N-methylierten Barbituraten monomere, dagegen Björling und Mitarbeiter polymere Quecksilberbarbituratverbindungen angeben.

Verschiedene N-methylierte und nicht N-methylierte Barbiturate wurden

- a) mit Quecksilber-II-nitrat in saurer Lösung nach Poethke und Fürst,
- b) mit Quecksilber-II-bicarbonat nach Gurry,
- c) mit Quecksilber-I-nitrat in saurer Lösung reagieren lassen.

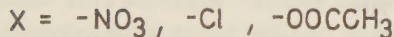
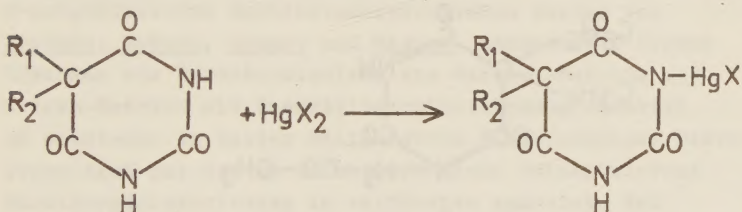
Von den erhaltenen Verbindungen sollten Schmelzpunkte

bzw. Mischschmelzpunkte bestimmt und die IR-Spektren aufgenommen und miteinander verglichen werden.

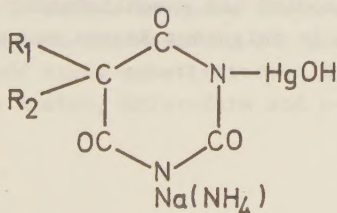
B) Untersuchungen über Quecksilberbarbituratverbindungen

Zur Identifizierung der Barbiturate Luminal, Veronal und Medinal werden im "Deutschen Arzneimittelbuch IV" und im Ergänzungsband VI Fällungen mit Quecksilber-II-salzen zugelassen. Über den Mechanismus der Reaktionen geben die Kommentare zum Arzneimittelbuch keinen Aufschluß.

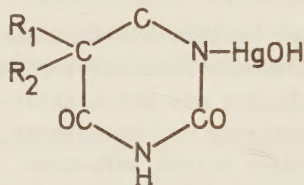
Erst die Untersuchungen von Rupp und Müller, sowie von Rupp und Poggendorf zeigten, daß Luminal, und Veronal mit Quecksilber-II-salzen reagieren, wobei der Wasserstoff eines Stickstoffatoms durch $-\text{HgNO}_3$, $-\text{HgCl}$, $-\text{HgOOCCH}_3$ ersetzt werden.



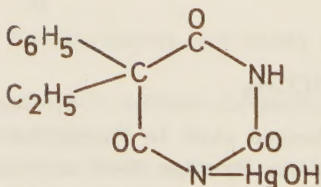
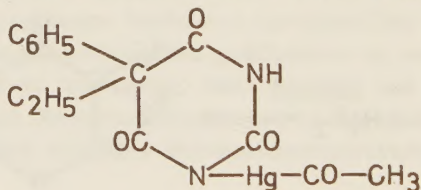
Die entstandenen Verbindungen sind in Wasser und organischen Lösungsmitteln außer Pyridin fast unlöslich. Leicht lösen sie sich dagegen in verdünnter Natronlauge und verdünntem Ammoniak. Hierbei bildet sich das Natrium- bzw. das Ammoniumsalz. Gleichzeitig wird beim Lösen



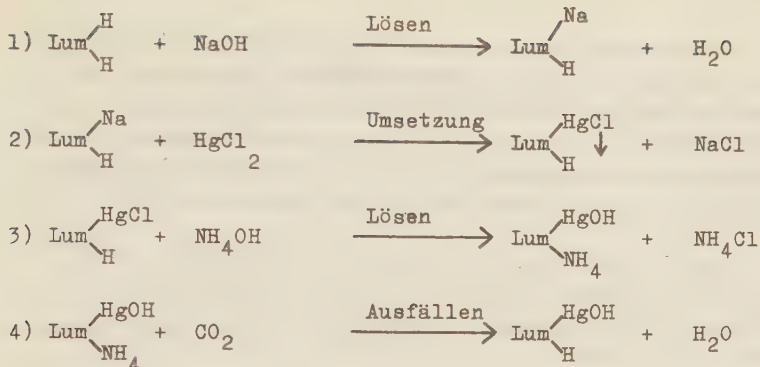
der entsprechende Säurerest durch eine OH-Gruppe ersetzt. Durch Einleiten von Kohlendioxyd scheiden sich die entsprechenden Merkurihydroxybarbitursäurederivate aus.



Rupp und Poggendorf bestimmten im Luminal-Merkuriacetat und im Merkurihydroxyluminal den Quecksilbergehalt nach der Methode von Rupp. Hierbei erhielten sie den für die beiden angegebenen Formeln errechneten Quecksilbergehalt.



Die Umsetzung von in wenig Natronlauge gelöstem Luminal mit Quecksilberchloridlösung, Lösung des entstandenen Niederschlags mit Ammoniak und anschließender Fällung mit Kohlensäure, ist in folgendem Schema zusammengefaßt:



Poethke und Fürst erhielten mit Kalypon und Phanodorm die entsprechenden Barbituratquecksilberverbindungen.

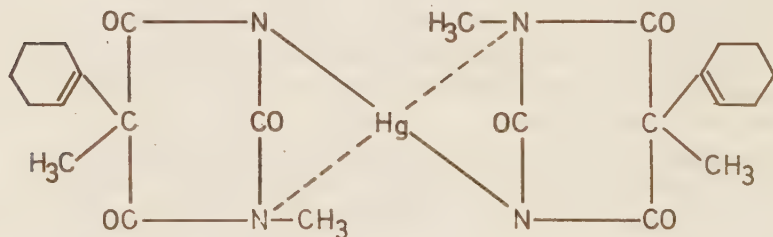
Unterschiede im Verhalten von N-substituierten und nicht N-substituierten Barbitursäurederivaten wurden von Poethke, Gebert, Gräser und Wigert beobachtet. Werden Lösungen von Barbituratsalzen wie Veronal-Natrium und Evipan-Natrium mit Quecksilberchloridlösung versetzt, so entstehen in beiden Fällen weiße Niederschläge. Diese lösen sich bei den am Stickstoff nicht substituierten Barbitursäurederivaten in verdünntem Ammoniak. Bei N-methylierten Barbituraten (Evipan) dagegen, erfolgt nach kurzzeitigem Verschwinden des Niederschlags erneute Ausscheidung einer weißen Substanz.

Das unterschiedliche Verhalten der N-substituierten und der nicht N-substituierten Barbitursäurederivate wurde von Poethke und Fürst untersucht. Bei der Umsetzung einer wässrigen Lösung von Evipan-Natrium mit Quecksilberchlorid wurde ein weißer amorpher Niederschlag erhalten. Dieser löste sich im Gegensatz zu den Quecksilberverbindungen der am Stickstoff nicht substituierten Barbitursäurederivate leicht in Aceton, Chloroform und n-Propylalkohol. Nach

Zugabe von Wasser zu einer propyl-alkoholischen Lösung schied sich die Substanz in nadelförmigen Kristallen aus, deren Schmelzpunkt bei $211 - 212^{\circ}$ C lag. Mit Prominal und Quecksilber-II-nitrat in salpetersaurer Lösung wurde eine kristalline Substanz erhalten, die die gleichen Eigenschaften zeigte. Der Schmelzpunkt lag hier bei 145° C.

Die isolierten Quecksilberverbindungen bilden beim Schütteln mit verdünnter Alkalilauge und beim Versetzen mit alkoholischer Kalilauge Quecksilberoxyd. Mit Ammoniakflüssigkeit ergebe sich eine klare und beständige Lösung.

Aus den genannten Eigenschaften, insbesondere die gute Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln, der definierte Schmelzpunkt, die Beständigkeit gegenüber Salpetersäure und Schwefelsäure, und der festgestellte Quecksilbergehalt, veranlaßte die Autoren nachstehende Konstitution anzugeben.



Während also bei den nicht N-substituierten Barbituraten mit Quecksilber-II-salzen Quecksilberverbindungen entstehen, in denen auf ein Barbituratmolekül ein Quecksilberatom kommt, besitzen die Quecksilberverbindungen der N-methylierten Barbiturate auf 2 Barbituratmolekülen ein Quecksilberatom.

Bei Anwesenheit von Chloridionen (z.B. bei der Verwendung von Quecksilberchlorid als Reagenz) reagieren die Quecksilberverbindungen der N-methylierten Barbiturate mit verdünntem Ammoniak unter Bildung von Präcipitat. Durch Zugabe von Ammoniumsalz unterbleibt die Bildung eines Niederschlags. Erst durch Zusatz von Alkalilauge scheidet sich der Niederschlag ab.

Die Quecksilberverbindungen der am Stickstoff nicht substituierten Barbitursäurederivate ergeben mit verdünntem Ammoniak Lösungen, die gegenüber Chloridionen beständig sind.

Zur quantitativen Bestimmung der Barbiturate über ihre Quecksilberverbindungen wurde eine Mikromethode von Goldbach und Pfeil 1955 vorgeschlagen. Eine barbiturat-haltige Lösung wird auf ein Filterpapier getropft und nach Trocknen mit Quecksilber-II-nitratlösung befeuchtet. Nach Entfernung des überschüssigen Quecksilberreagenz durch Waschen mit 0,5 n-Schwefelsäure auf einer Nutsche, wird das Filterpapier in einen Schütteltrichter gebracht. Es werden 5 ml 2%ige Salzsäure, 5 ml 6n-Essigsäure und 20 ml 1n-Schwefelsäure zugefügt. Nach Schütteln mit 20 ml Dithizon-Lösung wird das entstandene Quecksilberdithizonat bei 610 nm colorimetrisch bestimmt.

Björling, Berggren, Willman-Johnson, Grönwall und Zaar, stellten fest, daß Barbiturate mit Quecksilberniträt bei pH 8 unter Bildung von in verschiedenen organischen Lösungsmitteln löslichen Barbituratquecksilberverbindungen reagieren. Nach Extraktion der entstandenen Quecksilberbarbituratverbindungen mit Chloroform wird wie bei Goldbach und Pfeil der Barbituratgehalt über das Quecksilberdithizonat bestimmt. Der Nachweis der Barbiturate im Serum oder Plasma über ihre Quecksilbersalzverbindungen wurde von Zaar und Grönwall beschrieben:

1 ml Serum oder Plasma werden mit 10 ml Äther extrahiert. Nach Entfernung des Äthers auf einem Wasserbad wird der Rückstand mit 5 ml Chloroform aufgenommen. Nach Zugabe von Quecksilberbicarbonatlösung wird eine halbe bis 1 Minute geschüttelt. Nach Abtrennung der Chloroformphase wird der Quecksilbergehalt mit Dithizon in Chloroform bestimmt. Bei ihren Untersuchungen stellten die Autoren fest, daß Hydantoinderivate und Eukraton den Nachweis stören, da ähnliche Quecksilber-II-Verbindungen gebildet werden. Die Reaktion wird durch Coffein, Theophyllin, Dihydroxypropyltheophyllin, Sulfonamidderivate, Phenacetin, Meprobamat, Salicylsäure, Harnstoff, Harnsäure und Aminosäuren nicht gestört. Während die bisher genannten Autoren die Quecksilberbarbituratverbindungen in wässriger Lösung entstehen ließen, haben Björling, Berggren und Nygard die Barbiturate in Chloroform mit wässriger Quecksilber-II-bicarbonatlösung umgesetzt. Sie stellten fest, daß die gebildeten Quecksilberbarbituratverbindungen bei den nicht N-methylierten Barbituraten polymer sind, während sie bei den N-methylierten die gleichen Quecksilberverbindungen erhielten wie Poethke und Fürst.

Eine schnelle quantitative Bestimmung der Barbiturate im Blut auf dem Prinzip von Björling und Mitarbeiter wurde von Curry ausgearbeitet. 1 ml Blut und 2,5 ml Phosphatpuffer (pH 6,95) werden mit 15 ml Chloroform vermischt. Nach Entfernung der wässrigen Lösung wird zweimal mit 15 ml Wasser gewaschen. Die Chloroformlösung wird mit 1 ml Quecksilberbicarbonat (enthaltend 200 γ Quecksilber) 2 min. gerührt. Zu der abgetrennten Chloroformlösung werden 3 ml 0,5 n Ammoniak zugefügt und mit Dithizon in Chloroform titriert. Nach Umrechnung ergibt die verbrauchte Dithizonlösung den entsprechenden Barbituratgehalt.

C) Eigene Untersuchungen

N-methylierte und nicht N-methylierte Barbiturate wurden mit verschiedenen Quecksilbersalzen umgesetzt. Von den entstandenen Verbindungen wurden die Schmelzpunkte bestimmt und nach Präparation mit Hilfe der KBr-Preßtechnik Infrarotspektren aufgenommen. Als Gerät diente ein Beckmann IR 8.

I) N-methylierte Barbiturate

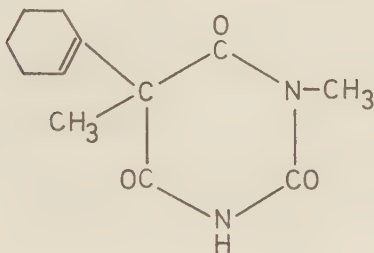
Von den N-substituierten Barbituraten wurden Evipan, Prominal und N-Methyl-Veronal mit folgenden Quecksilbersalzen reagieren lassen:

Quecksilber-II-nitrat

Quecksilber-II-bicarbonat

Quecksilber-I-nitrat

1) Umsetzung von Evipan



N-Methyl-5-methyl-5-cyclohexenyl-barbitursäure

a) mit Quecksilber-II-nitrat

1,2 g Evipan wurden in 25 ml n-Propanol unter Erwärmen gelöst. Nach Zugabe von 0,815 g Quecksilber-II-nitrat, gelöst in 4 ml 10%iger Salpetersäure, bildete sich sofort ein weißer Niederschlag. Dieser wurde in n-Propanol umkristallisiert und bei 105° C getrocknet.

Schmelzpunkt: 212° C (Mikroheiztisch nach Kofler)

Abb. 2a auf Seite 16 zeigt das IR-Spektrum der erhaltenen Substanz.

b) mit Quecksilber-II-bicarbonat

0,01 g Evipan in 25 ml Chloroform wurden mit 50 ml "Curry-Reagenz" ("Curry-Reagenz" enthält in 100 ml aqua dest. 0,1 g Quecksilber-II-chlorid und 4,2 g Natrium-bicarbonat) versetzt. Nach heftigem Schütteln im Scheidetrichter, Entfernung des überschüssigen Quecksilberreagenz, wurde die Chloroformphase zweimal mit je 100 ml aqua dest. gewaschen. Nach Eindampfen des Chloroform wurde der erhaltene Rückstand bei 105° C getrocknet.

Schmelzpunkt: 214° C (Mikroheiztisch nach Kofler)

Abb. 2b auf Seite 16 zeigt das IR-Spektrum der erhaltenen Substanz.

c) mit Quecksilber-I-nitrat

Nach Lösen von 1,2 g Evipan in 25 ml warmem n-Propanol wurden 1,31 g Quecksilber-I-nitrat, gelöst in 4 ml 10%iger Salpetersäure, dazugegeben. Es bildete sich sofort ein grauschwarzer Niederschlag, der sich nach Waschen mit heißem

Alkohol und anschliessendem Verdampfen des Alkohols, im Filter zu kleinen Quecksilberkugeln zusammenballte. Nach Versetzen der filtrierten, klaren Lösung mit kaltem Wasser bildete sich ein weißer Niederschlag, der mehrere Male aus n-Propanol umkristallisiert wurde. Nach Trocknen bei 105° C ergab sich ein Schmelzpunkt von 214° C (Mikroheiztisch nach Kofler)

Abb. 2c auf Seite 16 zeigt das IR-Spektrum der erhaltenen Substanz.

Die Gemische der nach 1a, 1b und 1c erhaltenen Evipanquecksilberverbindungen zeigten folgende Schmelzpunkte:

Hg-I-nitrat + Hg-II-nitrat:	208° C
Hg-I-nitrat + Hg-II-bicarbonat:	210° C
Hg-II-nitrat + Hg-II-bicarbonat:	207° C

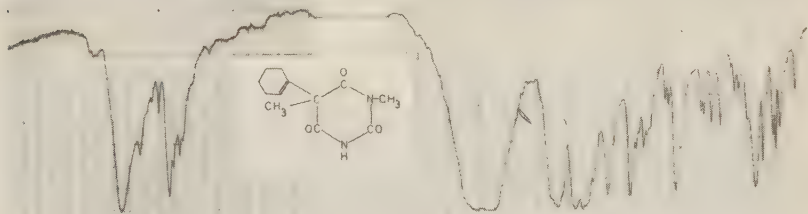


Abb. 1 IR-Spektrum von Evipan (Reinsubstanz)

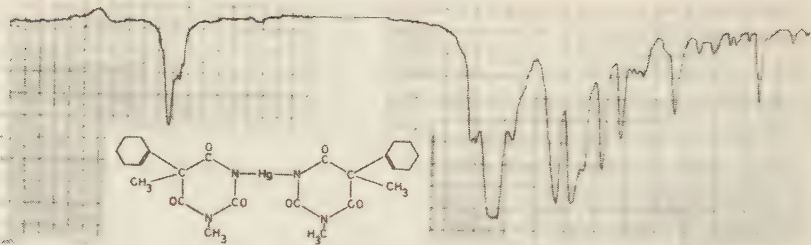


Abb. 2a

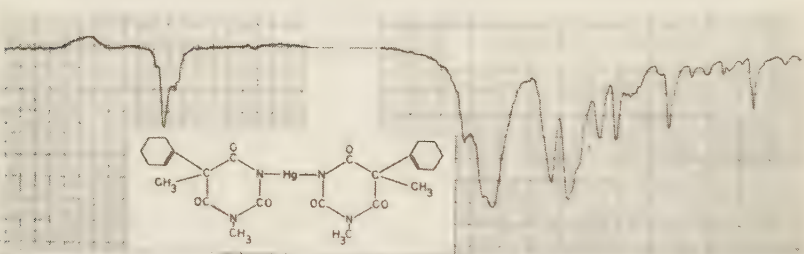


Abb. 2b

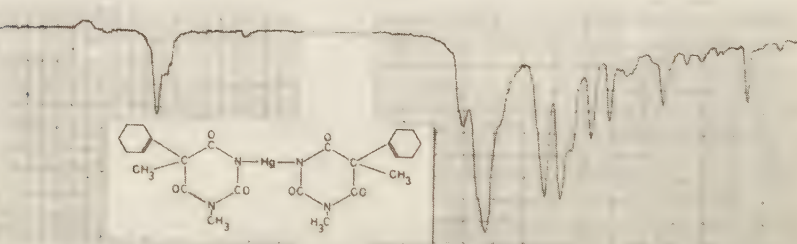
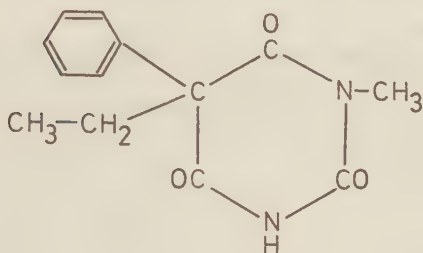


Abb. 2c

Abb. 2a-c IR-Spektren von Quecksilberevipan, hergestellt aus Evipan und Quecksilber-II-nitrat (Abb.2a), Quecksilber-II-bicarbonat (Abb. 2b) und Quecksilber-I-nitrat (Abb. 2c).

2) Umsetzung von Prominal



N-Methyl-5-äthyl-5-phenyl-barbitursäure

a) mit Quecksilber-II-nitrat

In 25 ml warmem n-Propanol wurden 1,2 g Prominal gelöst. Zu dieser Lösung wurden 0,815 g Quecksilber-II-nitrat, versetzt mit wenig verdünnter Salpetersäure, gegeben. Nach Filtrieren des gebildeten Niederschlags, Umkristallisation aus n-Propanol, trocknete man die weißen Kristalle bei 130° C bis zur Gewichtskonstanz.

Schmelzpunkt: 301° C (Mikroheiztisch nach Kofler)

Abb. 4a auf Seite 19 zeigt das IR-Spektrum der erhaltenen Substanz.

b) mit Quecksilber-II-bicarbonat

0,01 g Prominal wurden in 25 ml Chloroform gelöst. Hierzu wurden 50 ml "Curry Reagenz" (s.S.14) gegeben und im Scheidetrichter stark geschüttelt. Nach Entfernen des Quecksilberreagenz wurde zweimal mit 100 ml aqua dest. gewaschen und die wäßrige Phase mit Hilfe einer Pipette abgesaugt. Anschliessend wurde die Chloroformphase eingedampft und der erhaltene Rückstand bei 130° C getrocknet.

Der Schmelzpunkt der erhaltenen Substanz beträgt 299° C (Mikroheiztisch nach Kofler)

Abb. 4b auf Seite 20 zeigt das IR-Spektrum der erhaltenen Substanz.

c) mit Quecksilber-I-nitrat

In der Wärme wurden 1,2 g Prominal in 25 ml n-Propanol gelöst. Diese Lösung wurde mit 1,31 g Quecksilber-I-nitrat, gelöst in 4 ml 10%iger Salpetersäure, versetzt. Es bildete sich sofort ein grauer, breiiger Niederschlag. Dieser wurde mit 100 ml n-Propanol verdünnt und auf dem Wasserbad 2 Stunden erhitzt. Hierbei setzte sich ein schwarzer Niederschlag ab. Nach Filtrieren und Waschen mit Alkohol bildeten sich im Filter kleine Quecksilberkügelchen. Die filtrierte, propanolische Lösung wurde mit Wasser bis zum Auftreten eines weißen Niederschlages versetzt. Dieser wurde aus n-Propanol mehrere Male umkristallisiert und bei 130° C getrocknet.

Schmelzpunkt: 299° C (Mikroheiztisch nach Kofler)

Abb. 4c auf Seite 20 zeigt das IR-Spektrum der erhaltenen Substanz.

Die Gemische der nach 2a, 2b und 2c erhaltenen Prominal-
quecksilberverbindungen ergaben folgende Schmelzpunkte:

Hg-I-nitrat	+	Hg-II-nitrat:	296° C
Hg-I-nitrat	+	Hg-II-bicarbonat:	291° C
Hg-II-nitrat	+	Hg-II-bicarbonat:	296° C

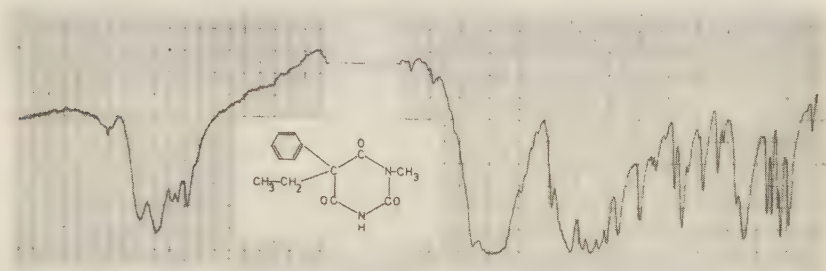


Abb. 3 IR-Spektrum von Prominal (Reinsubstanz)

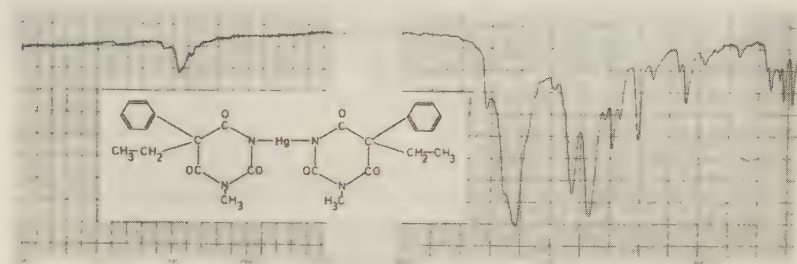


Abb. 4a

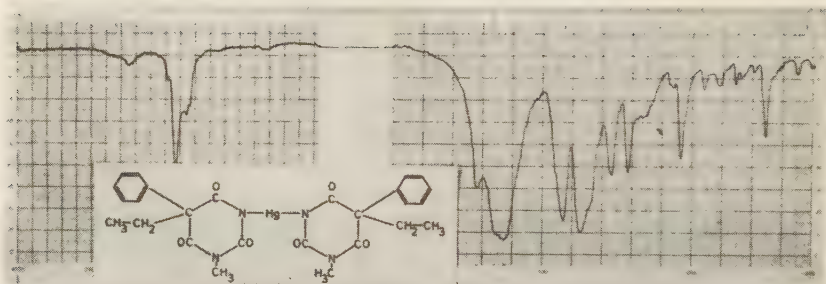


Abb. 4b

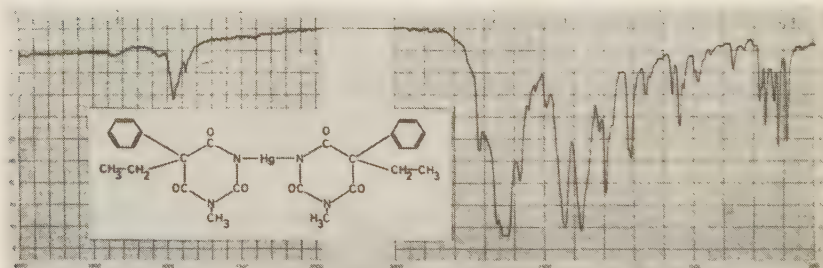
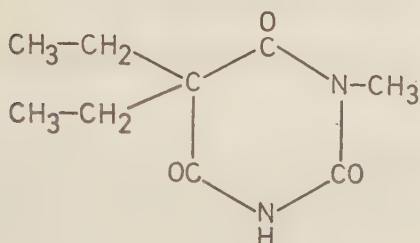


Abb. 4c

Abb. 4a-c IR-Spektren des Quecksilberprominals, hergestellt aus Prominal und Quecksilber-II-nitrat (Abb.4a), Quecksilber-II-bicarbonat (Abb. 4b) und Quecksilber-I-nitrat (Abb.4c).

3) Umsetzung von N-Methyl-Veronal



N-Methyl-5-diäthyl-Barbitursäure

a) mit Quecksilber-II-nitrat

1,2 g N-Methyl-Veronal wurden in 25 ml warmem Propanol gelöst. Nach Zugabe von 0,815 g Quecksilber-II-nitrat, gelöst in 4 ml 10%iger Salpetersäure, entstand ein feiner, kristalliner, weißer Niederschlag. Dieser wurde filtriert, in 25 ml n-Propanol umkristallisiert und bei 105° C getrocknet.

Schmelzpunkt: 270° C (Mikroheiztisch nach Kofler)

Abb. 6a auf Seite 23 zeigt das IR-Spektrum der erhaltenen Substanz.

b) mit Quecksilber-II-bicarbonat

0,01 g N-Methyl-Veronal wurden in 25 ml Chloroform gelöst. Hierzu wurden 50 ml "Curry-Reagenz" (s.S. 14) gegeben, im Scheidetrichter geschüttelt und nach Entfernen des Quecksilberreagenz zweimal mit 100 ml aqua dest. gewaschen. Mit Hilfe einer Pipette wurde die wässrige Phase abgezogen und nach Eindampfen der Chloroformphase der erhaltene Rückstand

bei 105° C getrocknet.

Schmelzpunkt: 271° C (Mikroheiztisch nach Kofler)

Abb. 6b auf Seite 24 zeigt das IR-Spektrum der erhaltenen Substanz.

c) mit Quecksilber-I-nitrat

1,2 g N-Methyl-Veronal wurden in 25 ml warmem n-Propanol gelöst. Zu dieser handwarmen Lösung wurden 1,31 g Quecksilber-I-nitrat, gelöst in 4 ml 10%iger Salpetersäure, gegeben. Es bildete sich sogleich ein schwarzer Niederschlag auf dem Boden des Reagenzglases. Außerdem entstanden feine Kristallnadeln, die im n-Propanol schwebten und sich bei Stehenlassen langsam auf dem schwarzen Niederschlag absetzten.

Beim Erwärmen der Propanollösung gingen die nadelförmigen Kristalle wieder in Lösung. Nach Filtrieren, anschliessendem Waschen mit heißen Propanol und Verdampfen des Alkohols ballten sich im Filter kleine Quecksilberkügelchen zusammen. Nach Versetzen der gefilterten, klaren Lösung mit kaltem Wasser fielen wiederum die Kristallnadeln aus. Diese wurden mehrere Male aus n-Propanol umkristallisiert, und bei 105° C getrocknet.

Schmelzpunkt: 208° C (Mikroheiztisch nach Kofler)

Abb. 6c auf Seite 24 zeigt das IR-Spektrum der erhaltenen Substanz.

Die Gemische der nach 3a, 3b und 3c erhaltenen N-Methyl-Veronalquecksilberverbindungen ergaben folgende Schmelzpunkte:

Hg-I-nitrat	+	Hg-II-nitrat:	268° C
Hg-I-nitrat	+	Hg-II-bicarbonat:	267° C
Hg-II-nitrat	+	Hg-II-bicarbonat:	266° C

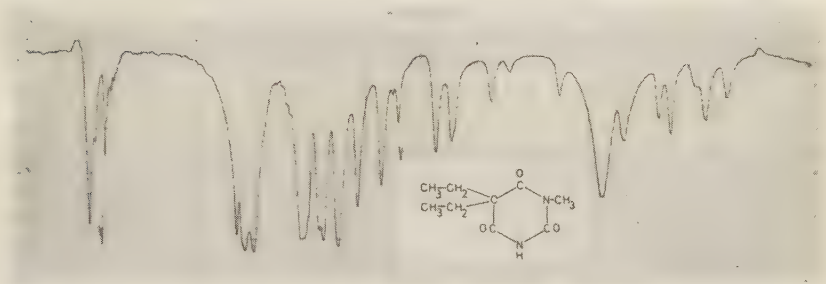


Abb. 5 IR-Spektrum von N-Methyl-Veronal (Reinsubstanz)

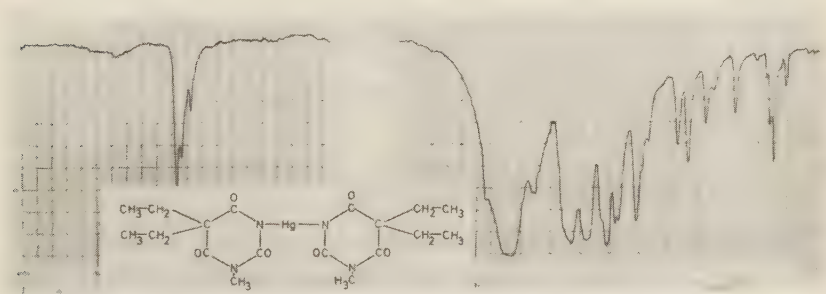


Abb. 6a

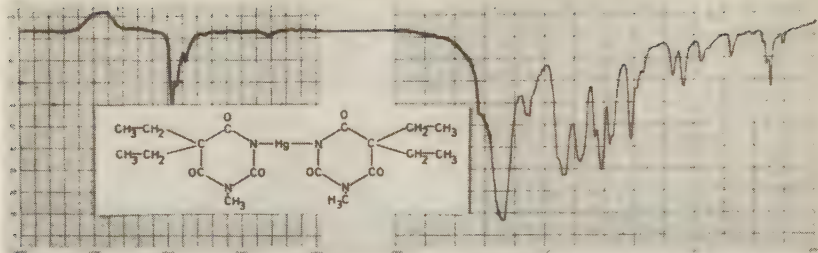


Abb. 6b

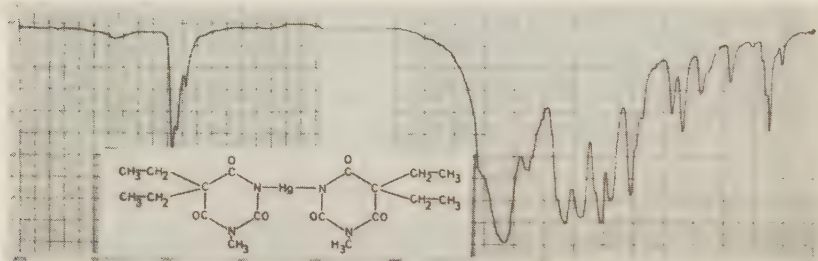


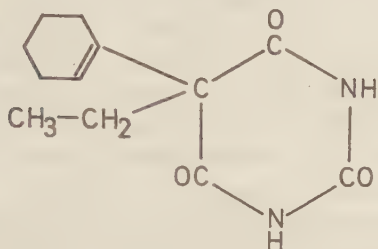
Abb. 6c

Abb. 6a-c IR-Spektren des Quecksilber-N-Methylveronals hergestellt aus N-Methyl-Veronal mit Quecksilber-II-nitrat (Abb. 6a), Quecksilber-II-bicarbonat (Abb. 6b) und Quecksilber-I-nitrat (Abb. 6c).

II. Nicht N-methylierte Barbiturate

Von den nicht N-methylierten Barbituraten wurde Phanodorm, Veronal, Pentobarbital, ein bromhaltiges Barbiturat Pernocton, sowie ein Thiobarbiturat Pentothal mit Quecksilber-II-nitrat, Quecksilber-I-nitrat und Quecksilber-II-bicarbonat reagieren lassen.

1) Umsetzung von Phanodorm



5-Äthyl-5-cyclohexenyl-barbitursäure

a) mit Quecksilber-II-nitrat

0,6 g Phanodorm wurden in wenig Natronlauge gelöst. Nach Zugabe von 0,825 g Quecksilber-II-nitrat, gelöst in 12,5 ml aqua dest. unter Zusatz von wenig Salpetersäure, bildete sich ein weißer Niederschlag. Dieser wurde abfiltriert und in 25 ml 10%igem Ammoniak gelöst. Nach Einleiten von Kohlendioxyd in die Lösung entstand wiederum ein weißer Niederschlag, der gefiltert, mit Wasser und Alkohol gewaschen und bei 105° C getrocknet wurde.

Schmelzpunkt: 276° C (Mikroheiztisch nach Kofler)

Abb. 8a auf Seite 27 zeigt das IR-Spektrum der erhaltenen Substanz.

b) mit Quecksilber-II-bicarbonat

In 25 ml Chloroform wurden 0,02 g Phanodorm gelöst und mit 100 ml "Curry-Reagenz" (s.S. 14) versetzt. Im Scheidetrichter kräftig geschüttelt, nach Entfernung des Quecksilberreagenz wurde zweimal mit je 100 ml aqua dest. gewaschen, um die überschüssigen Quecksilberionen zu beseitigen. Mit Hilfe einer Pipette wurde die wäßrige Phase abgesaugt und nach Eindampfen der Chloroformphase der erhaltene Rückstand bei 105° C getrocknet.

Schmelzpunkt: 262° C (Mikroheiztisch nach Kofler)

Abb. 8b auf Seite 28 zeigt das IR-Spektrum der erhaltenen Substanz.

c) mit Quecksilber-I-nitrat

Zu einer Lösung von 0,6 g Phanodorm in wenig Natronlauge wurden 1,31 g Quecksilber-I-nitrat, gelöst in 12,5 ml aqua dest. unter Zusatz von wenig Salpetersäure, gegeben. Es bildete sich sofort ein schwarzer Niederschlag, der filtriert und in 25 ml 10%igem Ammoniak gelöst wurde. Der sich absetzende schwarze Niederschlag wurde gefiltert und mit heißem n-Propanol gewaschen. Nach Entfernung des restlichen Propanols auf dem Wasserbad entstanden kleine metallisch glänzende Kügelchen. In die klare Ammoniaklösung wurde Kohlendioxyd geleitet, wobei sich ein weißer Niederschlag bildete. Dieser wurde filtriert, mit aqua dest. und Alkohol gewaschen und bei 105° C getrocknet.

Schmelzpunkt: 280° C (Mikroheiztisch nach Kofler)

Abb. 8c auf Seite 28 zeigt das IR-Spektrum der erhaltenen Substanz.

Die Gemische der nach 1a, 1b und 1c erhaltenen Phanodorm-quecksilberverbindungen ergaben folgende Schmelzpunkte:

Hg -I-nitrat	+	Hg-II-nitrat:	273° C
Hg -I-nitrat	+	Hg-II-bicarbonat:	268° C
Hg-II-nitrat	+	Hg-II-bicarbonat:	270° C

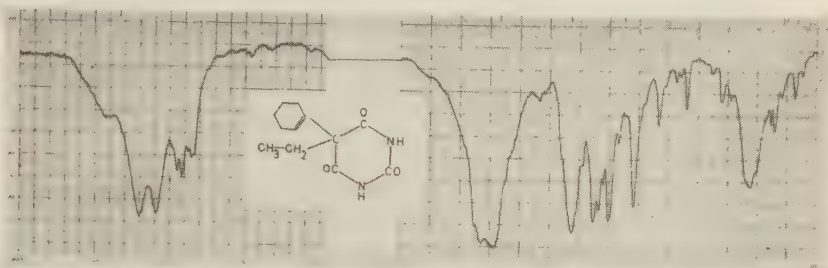


Abb. 7 IR-Spektrum von Phanodorm (Reinsubstanz)

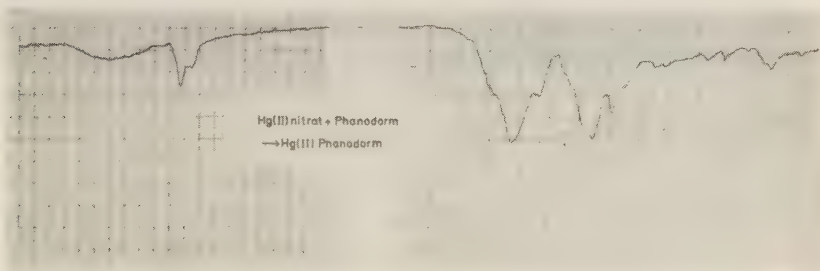


Abb. 8 a

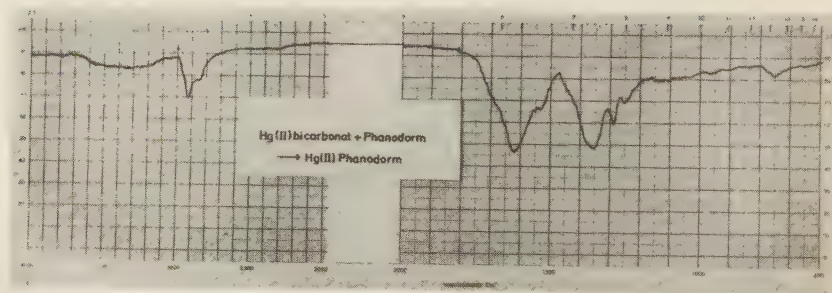


Abb. 8b

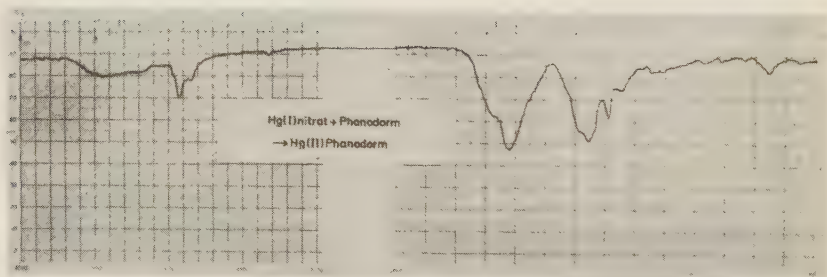
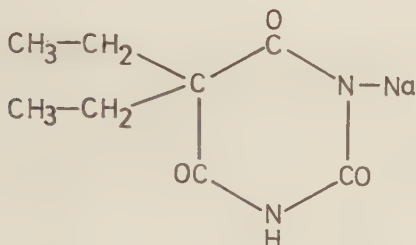


Abb. 8c

Abb. 8a-c. IR-Spektren des Quecksilberphanodorms, hergestellt aus Phanodorm und Quecksilber-II-nitrat (Abb. 8a), Quecksilber-II-bicarbonat (Abb. 8b) und Quecksilber-I-nitrat (Abb. 8c).

2) Umsetzung von Barbital-Natrium



5,5-Diäthyl-barbitursäure-Natrium

a) mit Quecksilber-II-nitrat

0,51 g Barbital-Natrium wurden in 25 ml heißem Wasser gelöst. Zu dieser Lösung wurden 0,825 g Quecksilber-II-nitrat in 12,5 ml aqua dest. unter Zusatz von wenig Salpetersäure gegeben. Der sofort ausfallende weiße Niederschlag wurde filtriert und in 25 ml 10%igem Ammoniak gelöst. Nach Einleiten von Kohlendioxyd fiel wieder ein weißer Niederschlag aus, der filtriert, mit Wasser und Alkohol gewaschen und bei 105⁰ C getrocknet wurde.

Bis 360⁰ C war kein Schmelzen der erhaltenen Substanz festzustellen.

Abb. 10 a auf Seite 31 zeigt das IR-Spektrum der erhaltenen Substanz.

b) mit Quecksilber-II-bicarbonat

0,01 g Barbitol-Natrium wurden in 25 ml warmem Chloroform gelöst. Zu dieser Lösung wurden 52 ml "Curry Reagenz" (s.S. 14) gegeben, im Scheidetrichter kräftig geschüttelt und nach Entfernen des Quecksilberreagenz zweimal mit 100 ml aqua dest. gewaschen. Die wäßrige Phase wurde mit Hilfe einer Pipette abgesaugt. Nach Eindampfen der Chloroformphase wurde der Rückstand bei 105° C getrocknet.

Bis 360° war kein Schmelzen der Substanz festzustellen.

Abb. 10b auf Seite 32 zeigt das IR-Spektrum der erhaltenen Substanz.

c) mit Quecksilber-I-nitrat

Nach Lösen von 0,51 g Barbitol-Natrium in 25 ml heißem aqua dest. wurden 1,31 g Quecksilber-I-nitrat, gelöst in 12,5 ml aqua dest. unter Zusatz von Salpetersäure, hinzugegeben. Es bildete sich ein grau-schwarzer Niederschlag, der nach Filtrieren in 25 ml 10%igem Ammoniak gelöst wurde. Nach kurzer Zeit setzte sich ein feiner, schwarzer Niederschlag ab. Nach Filtrieren, Waschen mit heißem Alkohol und anschliessendem Verdampfen des Alkohols ballten sich im Filter kleine Quecksilberkügelchen zusammen. In die gefilterte Ammoniaklösung wurde Kohlendioxyd geleitet, wobei sich ein weißer Niederschlag bildete. Dieser wurde filtriert, mit Wasser und Alkohol gewaschen und bei 105° C getrocknet.

Bis 360° war Schmelzen der Substanz nicht festzustellen.

Auch die Gemische der nach 2a, 2b und 2c erhaltenen Veronal-Natrium-Quecksilberverbindungen schmolzen bis 360° nicht.

Abb. 10c auf Seite 32 zeigt das IR-Spektrum der erhaltenen Substanz.

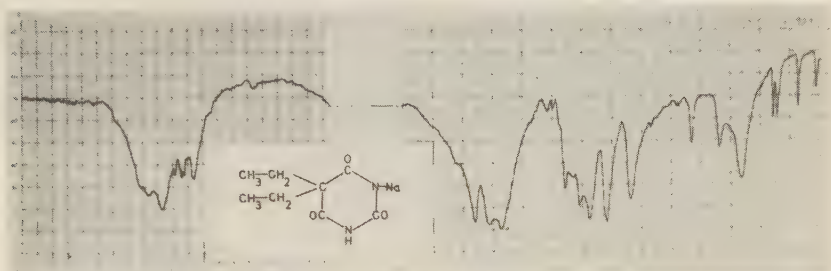


Abb. 9 IR-Spektrum von Barbitat-Natrium (Reinsubstanz)

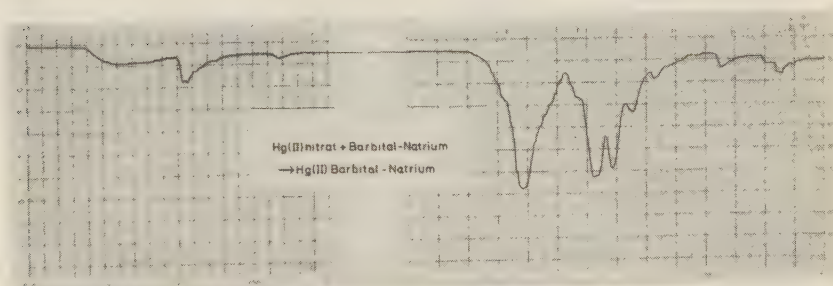


Abb. 10a

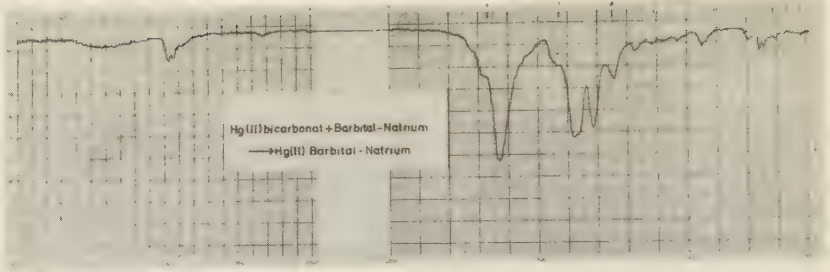


Abb. 10b

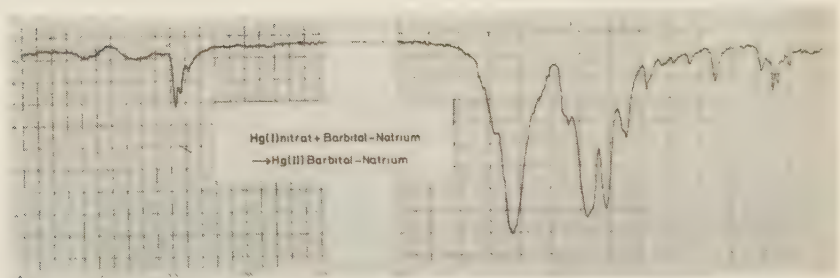
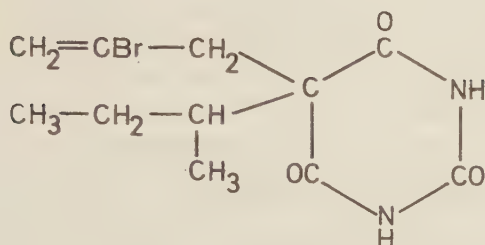


Abb. 10c

Abb. 10a - c. IR-Spektren des Quecksilber-Veronal-Natriums, hergestellt aus Veronal-Natrium und Quecksilber-II-nitrat (Abb. 10a), Quecksilber-II-bicarbonat (Abb. 10b) und Quecksilber-I-nitrat (Abb. 10c)

3) Umsetzung von Pernocton



5-Butyl-5(3-bromallyl)-barbitursäure

a) mit Quecksilber-II-nitrat

0,71 g Pernocton wurden in 25 ml n-Propanol unter langsamem Erwärmen des Alkohols gelöst. Zu dieser handwarmen Lösung wurden 0,815 g Quecksilber-II-nitrat, gelöst in 8 ml 10 %iger Salpetersäure, gegeben. Es bildete sich sofort ein weißer Niederschlag, der filtriert und in 25 ml 10 %igem Ammoniak gelöst wurde. Beim Einleiten von Kohlendioxyd in die Ammoniaklösung fiel wiederum ein weißer Niederschlag aus, der nach Filtrierung, Waschen mit Alkohol, bei 105° C getrocknet wurde.

Schmelzpunkt: 137° C (Mikroheiztisch nach Kofler)

Abb. 12a auf Seite 35 zeigt das IR-Spektrum der erhaltenen Substanz.

b) mit Quecksilber-II-bicarbonat

Zu 0,01 g Pernocton in 25 ml Chloroform wurden 60 ml "Curry-Reagenz" (s.S.14) gegeben, im Scheidetrichter geschüttelt und nach Entfernung des Quecksilberreagenz zweimal mit 100 ml aqua dest. gewaschen. Die wäßrige Phase wurde mit Hilfe einer Pipette abgesaugt. Nach Eindampfen der Chloroformphase wurde der Rückstand bei 105° C getrocknet.

Schmelzpunkt: 140° C (Mikroheiztisch nach Kofler)

Abb. 12b auf Seite 36 zeigt das IR-Spektrum der erhaltenen Substanz.

c) mit Quecksilber-I-nitrat

0,71 g Pernocton wurden in 25 ml n-Propanol in der Wärme, sowie 1,31 g Quecksilber-I-nitrat in 8 ml 10%iger Salpetersäure gelöst. Nach Zusammenschütten beider Lösungen war zunächst kein Niederschlag zu erkennen. Nach etwa 12-16 Stunden hatte sich jedoch am Boden des Reagenzglases ein feiner schwarzer Niederschlag abgesetzt. Nach Filtrieren, Waschen mit Alkohol bildeten sich im Filter kleine Quecksilberkügelchen. Die klare propanolische Lösung wurde mit kaltem aqua dest. versetzt. Der entstandene weiße Niederschlag wurde in 25 ml 10%igem Ammoniak gelöst. Nach Einleiten von Kohlendioxyd filtrierte man den gebildeten weißen Niederschlag, wusch mit Alkohol und trocknete bei 105° C.

Schmelzpunkt: 136° C (Mikroheiztisch nach Kofler)

Abb. 12c auf Seite 36 zeigt das IR-Spektrum der erhaltenen Substanz.

Die Gemische der nach 3a, 3b und 3c erhaltenen Pernocton-
quecksilberverbindungen ergaben folgende Schmelzpunkte:

Hg-I-nitrat + Hg-II-nitrat: 224° C

Hg-I-nitrat + Hg-II-bicarbonat: 220° C

Hg-II-nitrat + Hg-II-bicarbonat: 221° C

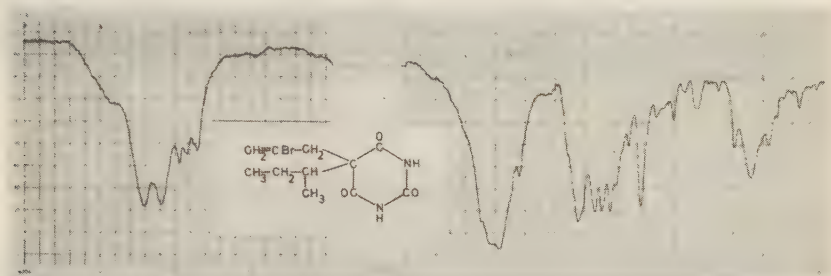


Abb. 11 IR-Spektrum von Pernocton (Reinsubstanz)

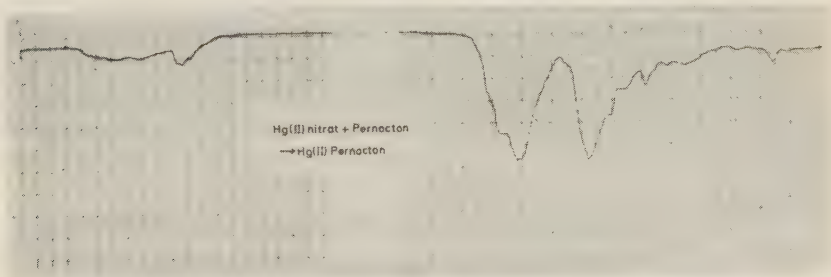


Abb. 12a

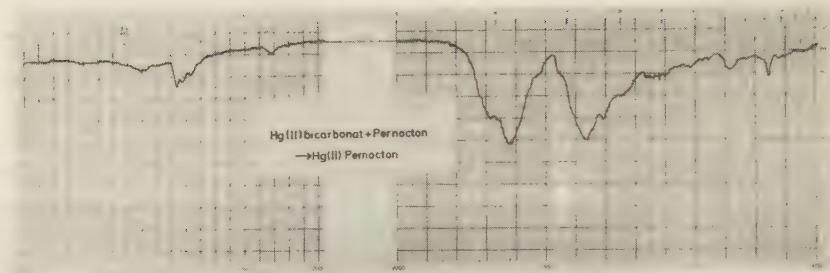


Abb. 12b

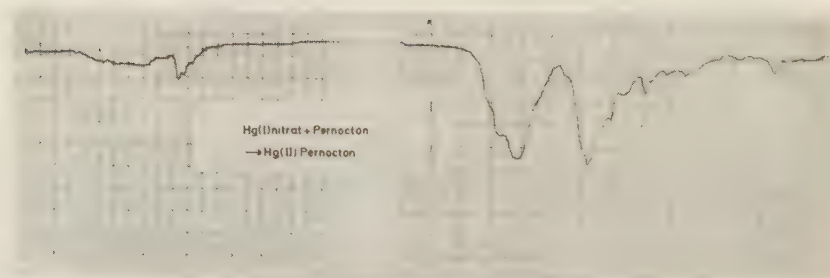
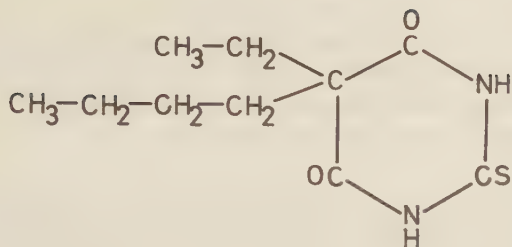


Abb. 12c

Abb. 12a-c. IR-Spektren des Quecksilber-Pernoctons, hergestellt aus Pernocton und Quecksilber-II-nitrat (Abb. 12a), Quecksilber-II-bicarbonat (Abb. 12b) und Quecksilber-I-nitrat (Abb. 12c)

4) Umsetzung von Pentothal



5-Äthyl-5-(1-methyl-butyl)-thiobarbitursäure

a) mit Quecksilber-II-nitrat

0,6 g Pentothal wurden in 25 ml warmem n-Propanol gelöst. Zu dieser Lösung wurden 0,815 g Quecksilber-II-nitrat in 8 ml 10%iger Salpetersäure gegeben, wobei ein weiß-gelblicher Niederschlag ausfiel. Nach Filtrieren löste sich der Niederschlag in 25 ml 10%igem Ammoniak. Nach Einleiten von Kohlendioxyd in die ammoniakalische Lösung setzte sich am Boden des Reagenzglases ein weißer Niederschlag ab, der filtriert, mit n-Propanol gewaschen und bei 105° C getrocknet wurde.

Schmelzpunkt: 163° C (Mikroheiztisch nach Kofler)

Abb. 14a auf Seite 39 zeigt das IR-Spektrum der erhaltenen Substanz.

b) mit Quecksilber-II-bicarbonat

Zu 0,01 g Pentothal in 25 ml Chloroform wurden 50 ml "Curry-Reagenz" (s.S.14) gegeben und im Scheidetrichter geschüttelt. Nach Entfernen des Quecksilberreagenz, zweimaligem Waschen mit je 100 ml aqua dest. wurde nach Eindampfen der Chloroformphase der Rückstand bei 105° C getrocknet.

Schmelzpunkt: 166° C (Mikroheiztisch nach Kofler)

Abb. 14b auf Seite 40 zeigt das IR-Spektrum der erhaltenen Substanz.

c) mit Quecksilber-I-nitrat

0,6 g Pentothal wurden in 25 ml n-Propanol in Wärme gelöst. Hierzu wurden 1,31 g Quecksilber-I-nitrat in 8 ml 10%iger Salpetersäure gegeben, wobei man einen schwarzen Niederschlag erhielt. Dieser bildete nach Filtrieren, mehrmaligem Waschen mit n-Propanol und Entfernung des Alkohols kleine Quecksilberkügelchen im Filter. Die filtrierte, leicht gelbliche Lösung wurde solange mit kaltem aqua dest. versetzt, bis ein weiß-gelblicher Niederschlag ausfiel. Dieser wurde in 25 ml 10%igem Ammoniak gelöst. Nach Einleiten von Kohlendioxyd in die Ammoniaklösung fiel ein weißer Niederschlag aus, der filtriert, mit n-Propanol gewaschen und bei 105° C getrocknet wurde.

Schmelzpunkt: 161° C (Mikroheiztisch nach Kofler)

Abb. 14c auf Seite 40 zeigt das IR-Spektrum der erhaltenen Substanz.

Die Gemische der nach 4a, 4b und 4c erhaltenen Pentothal-quecksilberverbindungen ergaben folgende Schmelzpunkte:

Hg-I-nitrat	+	Hg-II-nitrat:	177° C
Hg-I-nitrat	+	Hg-II-bicarbonat:	183° C
Hg-II-nitrat	+	Hg-II-bicarbonat:	190° C

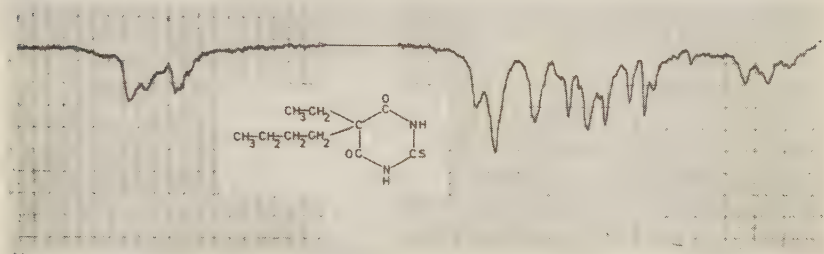


Abb.13 IR-Spektrum von Pentothal (Reinsubstanz)

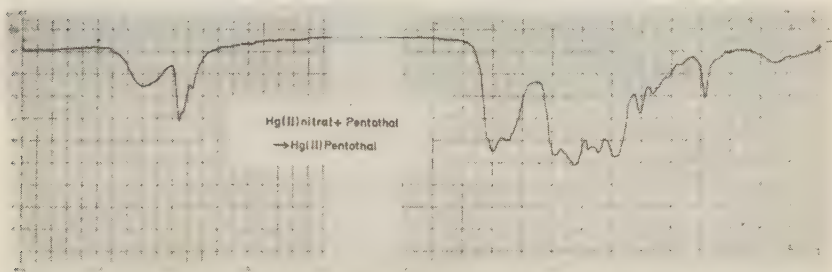


Abb. 14a

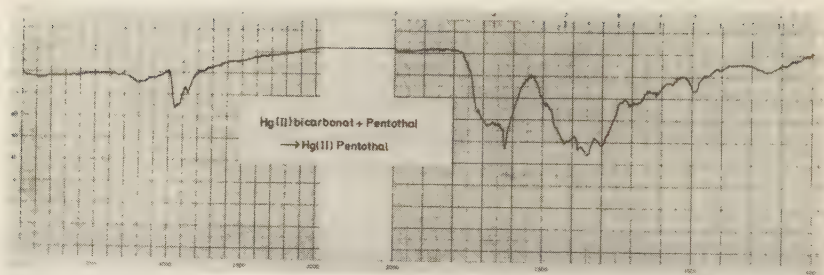


Abb. 14b

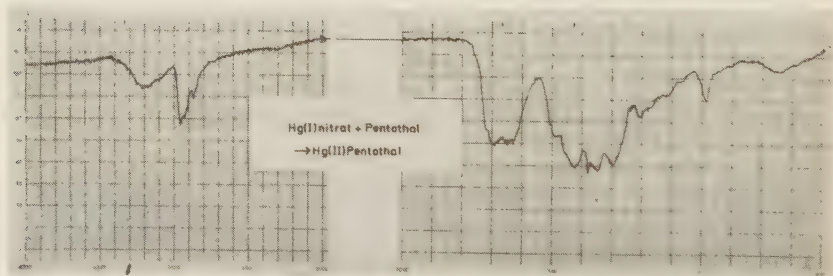
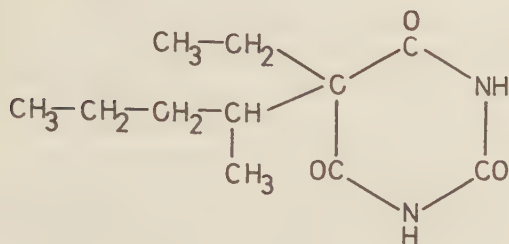


Abb. 14c

Abb. 14a-c: IR-Spektren des Quecksilberpentothals, hergestellt aus Pentothal und Quecksilber-II-nitrat (Abb. 14a), Quecksilber-II-bicarbonat (Abb. 14b) und Quecksilber-I-nitrat (Abb. 14c)

5) Umsetzung von Pentobarbital



5-Äthyl-5-(1-methyl-butyl)-barbitursäure

a) mit Quecksilber-II-nitrat

Nach Zugabe von 0,815 g Quecksilber-II-nitrat in 8 ml 10%iger Salpetersäure zu einer Lösung von 0,6 g Pentobarbital in 25 ml n-Propanol bildete sich ein weißer Niederschlag. Nach Filtrieren wurde dieser in 25 ml 10%igem Ammoniak aufgelöst. Nach Einleiten von Kohlendioxyd in die ammoniakalische Lösung wurde der gebildete weiße Niederschlag abfiltriert, mit n-Propylalkohol gewaschen und bei 105° C getrocknet.

Schmelzpunkt: 290° C (Mikroheiztisch nach Kofler)

Abb. 16a auf Seite 43 zeigt das IR-Spektrum der erhaltenen Substanz.

b) mit Quecksilber-II-bicarbonat

0,01 g Pentobarbital wurden in 25 ml Chloroform gelöst. Diese Lösung versetzte man mit 50 ml "Curry-Reagenz" (s.S.14), schüttelte im Scheidetrichter und wusch nach Entfernung des Quecksilberreagenz zweimal mit je 100 ml aqua dest. Mit Hilfe einer Pipette wurde die wäßrige Phase abgesaugt. Nach Eindampfen der Chloroformphase wurde der Rückstand bei 105° C getrocknet.

Schmelzpunkt: 290° C (Mikroheiztisch nach Kofler)

Abb. 16b auf Seite 44 zeigt das IR-Spektrum der erhaltenen Substanz.

c) mit Quecksilber-I-nitrat

0,6g Pentobarbital wurden in 25 ml n-Propanol in Wärme gelöst. Nach Zugabe von 1,31 g Quecksilber-I-nitrat in 8 ml 10%iger Salpetersäure zeigte sich eine leicht graue Trübung. Bei Stehenlassen über Nacht fiel ein schwarzer Niederschlag aus, der sich nach Filtrieren und Waschen mit heißem Alkohol zu kleinen Quecksilberkügelchen im Filter zusammenballte. Die klare propanolische Lösung wurde bis zum Auftreten eines weißen Niederschlags mit kaltem Wasser versetzt. Dieser wurde nach Abfiltrieren in 25 ml 10%igem Ammoniak gelöst. Nach Einleiten von Kohlendioxyd wurde der gebildete Niederschlag filtriert, mit Alkohol gewaschen und bei 105° C getrocknet.

Schmelzpunkt: 250° C (Mikroheiztisch nach Kofler)

Abb. 16c auf Seite 44 zeigt das IR-Spektrum der erhaltenen Substanz.

Die Gemische der nach 5a, 5b und 5c erhaltenen Pentobarbital-quecksilberverbindungen ergaben folgende Schmelzpunkte:

Hg-I-nitrat	+	Hg-II-nitrat:	271° C
Hg-I-nitrat	+	Hg-II-bicarbonat:	282° C
Hg-II-nitrat	+	Hg-II-bicarbonat:	278° C

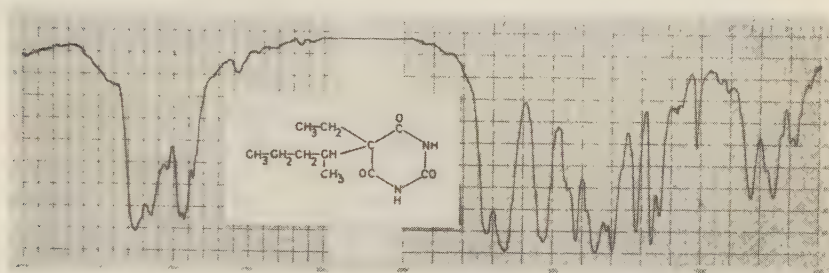


Abb. 15 IR-Spektrum von Pentobarbital (Reinsubstanz)

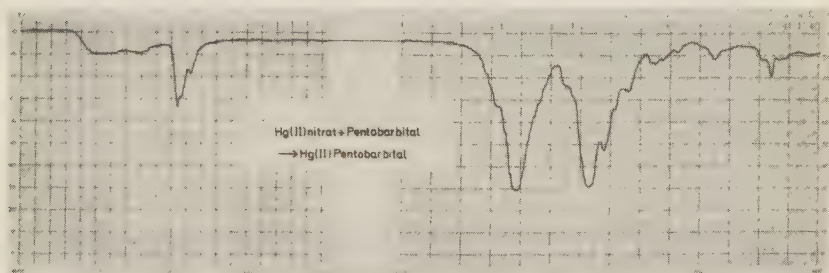


Abb. 16a

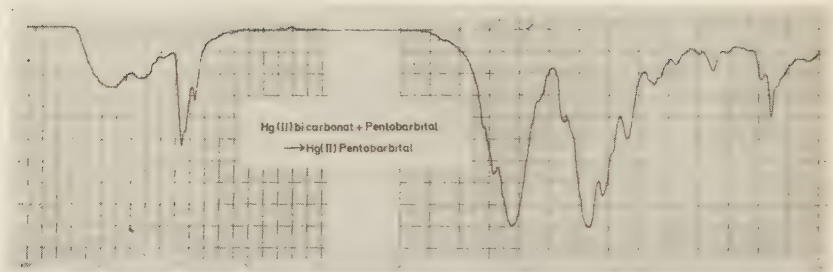


Abb. 16b

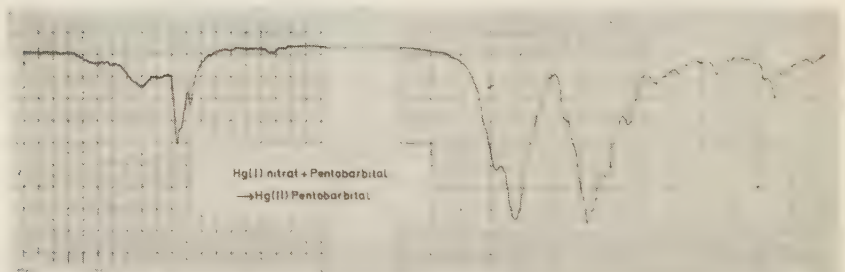


Abb. 16c

Abb. 16a-c: IR-Spektren Quecksilberpentobarbitals, hergestellt aus Pentobarbital und Quecksilber-II-nitrat (Abb. 16a), Quecksilber-II-bicarbonat (Abb. 16b) und Quecksilber-I-nitrat (Abb. 16c).

D) Zusammenstellung der Versuchsergebnisse

I) N-methylierte Barbiturate

Die Barbituratquecksilberverbindungen, die durch Umsetzung von Evipan, Prominal und N-Methyl-Veronal mit Quecksilber-II-nitrat, Quecksilber-II-bicarbonat und Quecksilber-I-nitrat erhalten wurden, ergaben die in Tab. I und II aufgeführten Schmelz- bzw. Mischschmelzpunkte.

	Reinsubstanz	Hg(III)-nitrat	Hg(III)-bicarbonat	Hg(I)-nitrat
Evipan	146	212	214	214
Prominal	176	301	299	299
N-Methyl-Veronal	-	270	271	268

Tab. I Schmelzpunkte in °C der Barbituratquecksilberverbindungen

	Hg(I)-nitrat + Hg(III)-nitrat	Hg(I)-nitrat + Hg(III)-bicarbonat	Hg(III)-nitrat + Hg(III)-bicarbonat
Evipan	208	210	207
Prominal	296	291	296
N-Methyl-Veronal	268	267	266

Tab. II Schmelzpunkte in °C der Gemische der Barbituratquecksilberverbindungen

Die Schmelzpunkte der Barbituratquecksilberverbindungen der einzelnen N-methylierten Barbiturate ergabennahezu gleiche Werte. Die Mischschmelzpunkte zeigten keine nennenswerten Depressionen.

Von den Reinsubstanzen und den entsprechenden Barbituratquecksilberverbindungen wurden IR-Spektren mit der KBr-Preßtechnik aufgenommen. Der Vergleich der IR-Spektren zeigt, daß unabhängig vom verwendeten Quecksilbersalz die gleichen Barbituratquecksilberverbindungen gebildet wurden. In Tab. III sind die Banden im NH- und CO-Bereich zusammengestellt.

	NH-Bereich	CO-Bereich
Evipan (Reinsubstanz)	3250	1780 1710 1680
+ Hg-II-nitrat	-	1720 1660 1625
+ Hg-II-bicarbonat	-	1720 1660 1625
+ Hg-I-nitrat	-	1710 1660 1625
Prominal (Reinsubstanz)	3190	1810 1760 1690
+ Hg-II-nitrat	-	1720 1660 1615
+ Hg-II-bicarbonat	-	1720 1660 1625
+ Hg-I-nitrat	-	1720 1660 1620
N-methyl-Veronal (Reinsubstanz)	3270	1763 1705 1680
+ Hg-II-nitrat	-	1720 1680 1634
+ Hg-II-bicarbonat	-	1720 1680 1634
+ Hg-I-nitrat	-	1720 1680 1632

Tab. III NH- und CO-Banden von den Barbituratquecksilberverbindungen in cm^{-1}

Wie aus der Tabelle zu erkennen ist, fehlt bei allen Barbituratquecksilberverbindungen die NH-Bande. Die CO-Banden

dieser Verbindungen sind gegenüber den CO-Banden der entsprechenden Ausgangssubstanzen in den langwelligeren Bereich verschoben.

II) Nicht N-methylierte Barbiturate

Die Verbindungen, die nach Umsetzung von Phanodorm, Barbital-Na, Pernocton, Pentothal und Pentobarbital mit Quecksilber-II-nitrat, Quecksilber-II-bicarbonat und Quecksilber-I-nitrat erhalten wurden, ergaben die in Tab. IV und V angegebenen Schmelz- bzw. Mischschmelzpunkte.

	Reinsubstanz	Hg(II)-nitrat	Hg(II)-bicarbonat	Hg(I)-nitrat
Phanodorm	173	276	262	280
Barbital-Na	190	Substanz schmolz bis 360°C nicht		
Pernocton	127-129	137	140	136
Pentothal	235-236	163	166	161
Pentobarbital	-	290	290	250

Tab. IV Schmelzpunkte in °C der Barbituratquecksilberverbindungen.

	Hg(I)-nitrat + Hg(II)-nitrat	Hg(I)-nitrat + Hg(II)-bicarbonat	Hg(II)-nitrat + Hg(II)-bicarbonat
Phanodorm	273	268	270
Barbital-Na	-	-	-
Pernocton	224	220	221
Pentothal	177	183	190
Pentobarbital	271	282	278

Tab. V Mischschmelzpunkte in °C der Gemische der Barbiturat-quecksilberverbindungen

Die Schmelzpunkte der Barbituratquecksilberverbindungen bei den einzelnen Barbituraten weisen untereinander größere Unterschiede auf. Während bei den Quecksilberverbindungen des Phanodorms und Pentobarbitals die Schmelzpunkte der Gemische erniedrigt sind, wurden bei Pentothal gering und bei Pernocton stark erhöhte Mischschmelzpunkte gefunden.

Der Vergleich der IR-Spektren von den aus den verschiedenen Barbituraten hergestellten Barbituratquecksilberverbindungen ergab nur geringe Unterschiede. Während bei allen mit Quecksilber-II-bicarbonat hergestellten Quecksilberverbindungen keine NH-Banden zu erkennen waren, zeigten sich mit Quecksilber-II-nitrat und Quecksilber-I-nitrat beim Pentothal und Pentobarbital NH-Banden (siehe Tab. VI).

Diese waren gegenüber den NH-Banden der Ausgangssubstanzen in den kurzwelligeren Bereich verschoben. Die CO-Banden lagen im Vergleich mit den Ausgangssubstanzen im langwelligeren Bereich.

IR-Spektren der Reinsubstanz		NH-Bereich	CO-Bereich		
Phanodorm (Reinsubstanz)	3110	3098	1755	1730	1190
+Hg-II-nitrat	-	-	-	1690	1620
+Hg-II-bicarbonat	-	-	-	1690	1620
+Hg-I-nitrat	-	-	-	1690	1620
Barbital-Na (Reinsubstanz)	3170	3070	1760	1710	1675
+Hg-II-nitrat	-	-	1720	-	1625
+Hg-II-bicarbonat	-	-	1720	1685	1630
+Hg-I-nitrat	-	-	1720	1685	1628
Pernocton (Reinsubstanz)	3205	3090	1750	1720	1685
+Hg-II-nitrat	-	-	1720	1680	1620
+Hg-II-bicarbonat	-	-	1725	1680	1020
+Hg-I-nitrat	-	-	1720	1675	1615

IR-Spektren der Reinsubstanz		NH-Bereich	CO-Bereich		
Pentothal (Reinsubstanz)	3260	3150	1740	-	1675
+Hg-II-nitrat	-	3200	1720	1690	1640
+Hg-II-bicarbonat	-	-	1720	1690	1628
+Hg-I-nitrat	-	3220	1720	1690	1630
Pentobarbital (Reinsubstanz)	3260	3150	1770	1720	1660
+Hg-II-nitrat	-	-	1720	1680	1620
+Hg-II-bicarbonat	-	-	1720	1680	1620
+Hg-I-nitrat	-	3200	1720	1680	1620

Tab. VI NH- und CO-Banden in cm^{-1} der Quecksilberbarbiturat-
verbindungen.

E. Diskussion und Zusammenfassung

In vorliegender Arbeit wurden N-methylierte und nicht N-methylierte Barbiturate mit Quecksilber-I- und Quecksilber-II-salzen umgesetzt. Von den hergestellten Quecksilberbarbituratverbindungen wurden IR-Spektren aufgenommen und die Schmelzpunkte bestimmt.

Der Vergleich der IR-Spektren und der Schmelzpunkte ergab, daß bei den N-methylierten Barbituraten unabhängig vom verwendeten Quecksilbersalz die gleichen Quecksilberbarbituratverbindungen entstehen. Dagegen waren bei den nicht N-methylierten Barbituraten geringe Unterschiede in den IR-Spektren wahrzunehmen. Die Schmelzpunkte der Gemische zeigten keine Übereinstimmung mit den Schmelzpunkten der einzelnen Verbindungen. Die Unterschiede erklären sich in Übereinstimmung mit den Untersuchungen von Björ ling, Berggren und Nygård mit der Entstehung polymerer Quecksilberbarbituratverbindungen von verschiedenem Polymerisationsgrad bei den nicht N-methylierten Verbindungen.

Literaturverzeichnis

- 1) Björling C.O., Berggren A. und Willman-Johnson B.
Determination of barbituric acid derivatives as mercury complexes.
Acta Chem.Scand. 12 No. 5, 1149 - 1150 (1958)
- 2) Björling C.O., Berggren A. and Willman-Johnson B.
Determination of barbituric acid derivates as mercury complexes.
J.Pharm. and Pharmacol. 11, 297 - 303 (1959)
- 3) Björling C.O., Berggren A. and Nygard B.
Determination of barbituric acid derivatives as mercury compounds.
Acta chem. Scand. 16, 1481 - 1492 (1962)
- 4) Curry A.S.
Rapid method of screening for Barbiturates
Brit. Med. J. II b, 1040 - 1041 (1963)
- 5) Curry A.S.
Rapid quantitative barbiturate estimation
Brit. Med. J. I, 354 - 355 (1964)
- 6) Deininger Rolf
Papierchromatographischer Nachweis der Barbitursäuren.
Arzneimittelforschung 5, 472 - 475 (1955)
- 7) Pfeil E. und Goldbach H.-J.
Die Mikrobestimmung der Barbiturate.
Z.f.physiolog. Chemie 302, 263 - 267 (1955)

- 8) Poethke W. und Fürst W.
Über Quecksilberverbindungen der Barbitursäurederivate.
Pharm.Zentralhalle, 98, Heft 4, 171 - 176
- 9) Rupp E. und Müller K.
Über Medinal-Quecksilberverbindungen und die Medinal-
Identitätsreaktion nach D.A.B. IV
Arch. d. Pharm. 264, 362-365 (1926)
- 10) Rupp E. und Poggendorf A.
Über Quecksilberverbindungen der Phenyläthylbarbitur-
säure.
Arch. d. Pharm. 269, 607 - 609 (1931)
- 11) Weinig E. und Machbert G.
Über die Bildung von Quecksilber und Quecksilber (II)-
barbituraten auf dem Chromatogramm bei Anfärbung der
Barbiturate mit Quecksilber (I)-nitrat.
Beitr. f. ger. Med. im Druck
- 12) Zaar B. and Grönwall A.
A micromethod for determination of Barbiturates in
serum as mercury complexes.
Scand. J.Clin.and Lab. Investigation 13, 225-230 (1961)

Zum Schluß der Arbeit erlaube ich mir, Herrn Prof. Dr.Dr.E.Weinig für die Überlassung des Themas und eines Arbeitsplatzes an seinem Institut meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

Mein ganz besonderer Dank gilt Herrn Diplom-Chemiker G.Machbert für seine freundliche Unterstützung bei den vielen Schwierigkeiten, die zahlreichen Anregungen und sein reges Interesse am Fortgang der Arbeit.

Für die freundliche Hilfe bei Herstellung der Fotografien danke ich Herrn Hauptpräparator O.Opitz sehr herzlich.

Lebenslauf

Am 9.4.1940 wurde ich, Herbert Christoph Karl Krapp, als Sohn des Drehers Albert Krapp und seiner Ehefrau Karolina Krapp, geb. Trammer, in Nürnberg geboren. 1946 trat ich in die Volksschule in Nürnberg ein. 1951 kam ich dann an das Neue Gymnasium Bamberg. Im Januar 1957 wechselte ich an das Neue Gymnasium in Nürnberg über, wo ich im Juli 1961 die Reifeprüfung ablegte. Seit dem Wintersemester 1961/62 studierte ich an der Universität Erlangen-Nürnberg Medizin und bestand im Juli 1967 das medizinische Staatsexamen. Vom August 1967 - 30. September 1967 arbeitete ich am Institut für gerichtliche Medizin und seit Oktober 1967 am Kreiskrankenhaus Naila. Hier war ich zunächst 8 Monate bis Juni 1968 auf der chirurgischen Abteilung beschäftigt. Zur Zeit bin ich auf der geburtshilflich/gynäkologischen Abteilung des Hauses tätig.

Seit Juli 1963 bin ich verheiratet und habe eine Tochter.

Offsetdruck-Fotodruck

J. Hogl, 8520 Erlangen Hauptstr. 109, (Nähe Martin-Luther-Platz) Tel. 22990
